

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-199693

[ST.10/C]:

[JP 2002-199693]

出 願 人

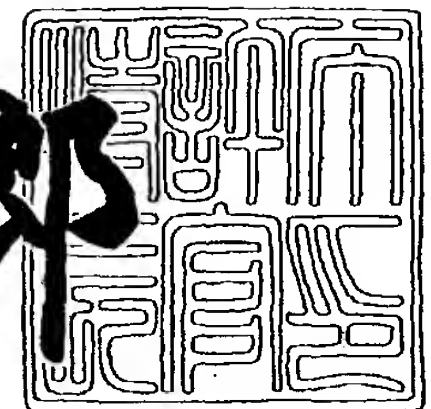
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2003年 5月20日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3037460

【書類名】 特許願

【整理番号】 2037140028

【提出日】 平成14年 7月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 田中 あおい

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 岡田 行広

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 渋谷 聡

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 北條 伸彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 野口 康孝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 湯浅 浩次

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プロトン導電膜と、前記プロトン導電膜の両面に接触する一対の触媒層とさらに前記各々の触媒層に接触する一対のガス拡散層を備え、

前記触媒層は少なくとも高分子電解質と触媒を担持した触媒担持体とを有し、薄膜化物を複数枚重ねて構成したことを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】 前記触媒層において、高分子電解質の濃度はプロトン導電体側が薄く、ガス拡散層側が濃いことを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 3】 前記触媒層において、触媒を担持した触媒担持体の密度はガス拡散層側が低く、プロトン導電膜側が高いことを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 4】 前記触媒層は、少なくとも触媒担持体に担持された触媒と高分子電解質との混合物をシート上に印刷し薄膜化した後、熱転写によりプロトン導電膜と一体化することを複数回行うことにより構成したことを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 5】 少なくとも触媒担持体に担持された触媒と、高分子電解質とを混合し触媒層を製造する第一の工程と、前記第一の工程によって作製された触媒層をシート上に印刷し薄膜化する第二の工程と、薄膜化した触媒層と高分子電解質膜を熱転写する第三の工程と、第三の工程を複数回行う第四の工程からなることを特徴とする燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料として水素、メタノール、エタノール、ジメチルエーテルなどの燃料を直接使い、空気や酸素を酸化剤とする燃料電池とその製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

燃料電池は、水素など水素イオン生成可能な燃料と、空気など酸素を含有する酸化剤とを、電気化学的に反応させることで、電力を発生させるものである。

【0003】

その構造は、まず、水素イオンを選択的に輸送するプロトン導電膜のそれぞれ両面に、触媒層を形成する。次に、この触媒層の外面に、燃料ガスの通気性と電子伝導性を併せ持つ、例えば撥水処理を施した導電性炭素粒子ペーパーで、ガス拡散層を形成する。この触媒反応層とガス拡散層とを合わせて電極と呼ぶ。

【0004】

次に、供給する燃料が外にリークし、燃料と酸化剤とが互いに混合しないように、電極の周囲には高分子電解質膜を挟んでガスシール材やガスケットを配置する。このシール材やガスケットは、電極及びプロトン導電膜と一体化し、これをMEA（電極電解質膜接合体）と呼ぶ。

【0005】

燃料電池の触媒層は、一般に触媒として、白金系の貴金属触媒を触媒担持体としての導電性炭素粒子と、高分子電解質を主成分とする混合物を薄膜化することで形成する。今後、触媒を担持した触媒担持体を触媒と称する。

【0006】

現在、高分子電解質としては、パーフルオロ炭素スルホン酸、例えばナフイオン（デュポン社製）が一般的に使用されている。

【0007】

燃料電池における触媒層の働きは次のとおりである。つまり、触媒層上では、反応物・生成物の拡散、電子移動、水素イオンの移動が起こる。このため、それぞれの経路を確保することが重要である。

【0008】

例えば、触媒層の作り方において、触媒と高分子電解質の混合比を規定することにより、構成要素の過不足をなくし、構造を最適化することができる。

【0009】

この触媒と高分子電解質の混合物を、ガス拡散層への塗布、プロトン導電膜への熱転写、スクリーン印刷法、ドクターブレード法などによって、プロトン導電

膜の両面につけて一体化する。

【0010】

燃料電池において高出力を実現するためには、触媒層内の組成比を最適化することで反応面積を向上させ、さらに触媒層内の反応物・生成物の拡散性を向上させ、触媒反応の効率を高めることが重要である。

【0011】

特開平8-88008号公報では、触媒層において、触媒粒径や高分子電解質の濃度制御により、触媒層における触媒担持体間の空隙を電極側で大きくする。

【0012】

これにより、反応ガスの拡散性を電極側で高くしている。前記触媒層の作製は、触媒と高分子電解質、有機溶媒を混合した溶液を薄膜状に延ばした後、静置、あるいは混合溶液の遠心作用により、作製することができる。

【0013】

また、特開平8-162123号公報では、触媒層において、触媒粒子径や高分子電解質濃度を制御することにより、プロトン導電膜側に粒径の小さい触媒粒子を、ガス拡散層側に粒径の大きい触媒凝集粒子を位置させ、ガスの供給・排出が容易で高出力の得られる燃料電池を提供している。

【0014】

上記製造法によって、触媒層内での触媒粒子や高分子電解質の密度分布ができるので、触媒層中への燃料の拡散性、生成物の排出性が向上し、電池電圧も向上した。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前出の触媒層では、高分子電解質の量が、ガス拡散層側ほど少なく、プロトン導電高分子電解質膜側ほど多くなる。そのため、ガス拡散層側の触媒では、反応の場となる触媒上での電解質、燃料、導電性炭素粒子の三相界面が小さくなり、その結果、触媒の利用率も低下し、電池電圧も低下する。

【0016】

さらに、プロトン導電膜側の触媒では、触媒の周囲に過剰に存在する高分子電

解質が触媒表面を覆ってしまい、燃料の拡散が悪くなり、電池電圧が低下する。

【 0 0 1 7 】

本発明は、上記問題点を解決するための燃料電池であり、その目的とするところは、触媒の利用率が高く、かつ、触媒層中の燃料拡散性を向上することによって、電圧の高い燃料電池とその製法を提供する。

【 0 0 1 8 】

【課題を解決するための手段】

従来の課題を解決するため本発明は、プロトン導電膜と、前記プロトン導電膜の両面に接触する一対の触媒層とさらに前記各々の触媒層に接触する一対のガス拡散層を備え、

前記触媒層は少なくとも高分子電解質と触媒を担持した触媒担持体とを有し、薄膜化物を複数枚重ねて構成したことを特徴とする燃料電池である。

【 0 0 1 9 】

さらに、本発明は、前記触媒層において、高分子電解質の濃度はプロトン導電体側が薄く、ガス拡散層側が濃いことを特徴とする燃料電池である。

【 0 0 2 0 】

さらに、本発明は、前記触媒層において、触媒を担持した触媒担持体の密度はガス拡散層側が低く、プロトン導電膜側が高いことを特徴とする燃料電池である。

【 0 0 2 1 】

さらに、本発明は、前記触媒層は、少なくとも触媒担持体に担持された触媒と高分子電解質との混合物をシート上に印刷し薄膜化した後、熱転写によりプロトン導電膜と一体化することを複数回行うことにより構成したことを特徴とする燃料電池である。

【 0 0 2 2 】

さらに、本発明は、少なくとも触媒担持体に担持された触媒と、高分子電解質とを混合し触媒層を製造する第一の工程と、前記第一の工程によって作製された触媒層をシート上に印刷し薄膜化する第二の工程と、薄膜化した触媒層と高分子電解質を熱転写する第三の工程と、第三の工程を複数回行う第四の工程からなる

ことを特徴とする燃料電池の製造方法である。

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明は、燃料電池に関するものであり、プロトン導電膜と、前記プロトン導電膜の両面に接触する一対の触媒層とさらに前記各々の触媒層に接触する一対のガス拡散層を備え、

前記触媒層は少なくとも高分子電解質と触媒を担持した触媒担持体とを有し、薄膜化物を複数枚重ねて構成したことを特徴とする燃料電池である。

【0024】

これにより、触媒反応に有効に利用される触媒の数が増加し、電池電圧が向上するという効果がある。

【0025】

燃料電池は、水素イオンのみを選択的に輸送するプロトン導電膜の両面に、燃料や酸化剤の反応部分である触媒層が一体化した構造である。

【0026】

触媒層内では燃料や酸化剤の供給、水素イオンの輸送、電子伝導性、生成物の排出が行われ、これらの輸送経路の確保が電池性能に大きな影響を及ぼす。

【0027】

燃料電池の電圧向上のためには、触媒層全体の構造の調整が重要である。

【0028】

触媒層中の高分子電解質や触媒の濃度はガス拡散層側と高分子電解質膜側では密度が異なる方がよい。このような構造をとることによって、水素や酸素などの気体、またメタノール水溶液などの液体いずれの場合も、燃料の拡散層から触媒層への輸送が容易になる。

【0029】

また触媒層にて発生した水や二酸化炭素ガスについても、プロトン導電膜側ではなく、ガス拡散層側に選択的に排出されるやすくなるため、その結果、物質の拡散速度が向上し、触媒層内での燃料・生成物の交換が容易になり、電池電圧が向上する。

【0030】

もちろん、触媒層内の構造設計も重要である。触媒上では、燃料と、水素イオン輸送路となる高分子電解質と、電子伝導体であるカーボンなどの電極材料との三相界面の形成が重要である。触媒上でこの三相界面が形成されている部分のみが、触媒反応に有効な部分となる。

【0031】

この三相界面の面積は、主に触媒層中の触媒と高分子電解質とカーボンなどの電極材料の組成比によって規定される。

【0032】

触媒層中にて触媒量に比べて高分子電解質量が少なすぎる場合には、形成される三相界面の面積が小さくなるため、触媒の有効面積が減少し、電圧も低下する。

【0033】

一方、触媒量に比べて高分子電解質の量が多すぎる場合には、燃料の経路である触媒層内の細孔が高分子電解質で覆われるため、先ほどと同様三相界面の面積が減少し、触媒上での物質輸送速度が低下するため、電圧が減少する。

【0034】

よって、触媒層内での有効反応面積を向上させるためには、触媒層の密度がガス拡散層側の方が高分子電解質膜側よりも小さいことが重要である。この結果、触媒層内での燃料・生成物の交換が容易になり、有効反応面積も増大し、よって電池電圧も向上した。

【0035】

さらに、高分子電解質と触媒との混合物（触媒ペースト）を、ある一定の混合材料で薄膜化した触媒層を形成できるため、触媒と高分子電解質の混合率を工程ごとに変更する必要がないため製造工程が短縮されるという利点もある。

【0036】

【実施例】

以下、本発明の実施例を用いて具体的に説明する。

【0037】

(実施例 1)

触媒層の製作方法を中心に、プロトン導電膜に一对の触媒層とガス拡散層とを順に挟んだ電極、つまり電極電解質膜接合体 (MEA) の製作方法を説明する。

【 0 0 3 8 】

本実施例で使用した空気極側の触媒を担持した触媒担持体は、平均一次粒子径 30nm を持つ導電性炭素粒子であるケッチェンブラック EC (AKZO Chemie 社製) に、平均粒径 30Å の白金粒子を 50 重量% 担持したものを、空気極側の触媒層に担持する粒子とした。また、燃料極側の触媒を担持した触媒担持体は、前記導電性炭素粒子ケッチェンブラック EC に、平均粒径 30Å の白金粒子とルテニウム粒子とを、それぞれ 25 重量% 担持したものを燃料極側の触媒層に担持する粒子とした。

【 0 0 3 9 】

つぎに、この触媒を担持した触媒担持体をイソプロパノールに分散させた溶液と、高分子電解質をエチルアルコールに分散した溶液とを混合し、触媒ペーストを作製した (第一の工程)。

【 0 0 4 0 】

このとき触媒と高分子電解質の重量比を 1 : 1 とした。また高分子電解質にはパーフルオロカーボンスルホン酸イオノマー (旭ガラス社製フレミオン) を用いた。

【 0 0 4 1 】

このペーストを、ドクターブレードを用いて、触媒層厚みがそれぞれ 50 μm となるように調製してテフロンシートの上に印刷し、これを大気中常温で 5 時間乾燥させ、薄膜化物を得た (第二の工程)。

【 0 0 4 2 】

プロトン導電膜は、デュポン社製ナフィオン 117 (厚み 175 μm) を用いた。

【 0 0 4 3 】

触媒層の熱転写は、プロトン導電膜を中心にして、触媒層にてサンドイッチ構造とした状態で 100°C · 5 MPa · 30 分間圧力を作用させて接合した。こう

して得られた接合体からテフロンシートをはがし、さらに、同様の方法で別のテフロンシートに印刷した $50\mu\text{m}$ の触媒層を、それぞれ得られた電極面に触媒層を内側にして挟み、サンドイッチ構造にした状態で $100^{\circ}\text{C} \cdot 5\text{MPa} \cdot 30$ 分間圧力を作用させてさらに接合した（第三の工程）。

【0044】

熱転写による接合後、テフロンシートをはがし、触媒層の熱転写によって得られた面に、さらに別のテフロンシート状に塗工した触媒層を熱転写し、同様の操作を5回繰り返し、プロトン導電膜を中心に触媒層にてサンドイッチした構造体を得た（第4の工程）。

【0045】

プロトン導電膜上に形成されたガス拡散層は図1のようになる。図1はプロトン導電膜11上に触媒層12を形成したプロトン導電膜と触媒層による構造体の構成を示す図である。プロトン導電膜11を中心にして、 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ に切り取った触媒層12を触媒層印刷面が内側に配置されるように熱転写した。

【0046】

この構造物の両側にそれぞれにカーボン不織布（東レ製TGP-H-060・厚み $180\mu\text{m}$ ）のガス拡散層をホットプレス法により接合し、MEA1を得た。この時のプレスは、 $130^{\circ}\text{C} \cdot 4\text{MPa} \cdot 30$ 分間行った。

【0047】

また比較用として従来法を用いて、MEA2を作製した。ここでは、触媒層のみの作製手順を説明する。他はMEA1と同様である。

【0048】

すなわち、触媒を担持した触媒担持体をイソプロパノールに分散させた溶液と、高分子電解質をエチルアルコールに分散した溶液とを混合し、触媒ペーストを作製した（従来の第一の工程）。

【0049】

次に、従来の第一の工程にて作製した触媒ペーストを、ドクターブレードを用いて触媒層厚みが $200\mu\text{m}$ になるように調製してテフロンシートの上に印刷した（従来の第二の工程）。

【0050】

これを大気中常温で5時間乾燥後、5cm×5cmの正方形に切り取り、プロトン導電膜（デュポン製ナフィオン117）に熱転写し、接合体を得た。

【0051】

プレス条件は、100℃・5MPa・30分間で行った。熱転写後、接合体よりテフロンシートをはがし、アノード・カソードそれぞれにガス拡散層をホットプレス法により接合した。この時のプレス条件は130℃・4MPa・30分間とした。

【0052】

なお、テフロンシートは、作製した薄膜化物からのはく離時に、はがしやすい材料として選んだものであり、これに限定されるものではない。

【0053】

MEA1およびMEA2については、それぞれの触媒層の厚みを走査型電子顕微鏡（SEM）像観察より測定した。

【0054】

まずMEA1およびMEA2より、ガス拡散層であるカーボン不織布をはがし、触媒層とプロトン導電膜の状態にした。得られた触媒層とプロトン導電膜の構造物は一部を導電性樹脂中に埋めこみ、触媒層とプロトン導電膜の断面を研磨し、厚みを測定した。

【0055】

厚みの測定結果を（表1）に示す。アノード触媒層、カソード触媒層、高分子電解質膜とも厚みに大きな差は見られず、新たな製造方法においても、従来の製造方法と同様な厚みが確保できた。

【0056】

【表1】

	条件	アノード	カソード	高分子電解質
MEA1	熱転写5回	122	122	133
MEA2	熱転写1回	122	124	137

（単位：μm）

【0057】

(実施例 2)

連続転写した触媒層の一層ごとの厚みと触媒の体積充填率から、触媒の分布を測定するために、厚み測定用のMEA3を作製した。第一の工程にて作製した触媒ペーストを、第二の工程にてテフロンシート上に印刷することによって薄膜化した。

【0058】

図2はプロトン導電膜上に触媒層を順次形成した構造体の平面図と断面図を示す。プロトン導電膜26上に触媒層、作製順に触媒層21～25を形成したものである。図2(a)はMEA3のプロトン導電膜と触媒層の平面図であり、図2(b)はその断面図である。図2(b)の矢印は触媒層の厚さを示す。

【0059】

このとき、触媒層の1辺の長さをそれぞれ1cmずつ短くしたものを5種類、つまり触媒層21は5cm角、触媒層22は4cm角、触媒層23は3cm角、触媒層24は2cm角、触媒層25は1cm角を作製し、図2のとおり面積の大きなものから順に、高分子電解質膜26に熱転写して積層した。

【0060】

厚み測定用に作製したMEA3を導電性樹脂中に埋めてSEM像観察によって厚みを測定した。また、比較例として、MEA2を用いた。

【0061】

測定の結果、プロトン導電膜に近い触媒層より、厚みおよび体積充填率は(表2)のとおりであった。体積充填率は触媒の密度を示す別の表示手段である。

【0062】

MEA2は、一度しか熱転写を行っていないため、アノードは122 μ mの単一層であるが、一方MEA3は複数回の熱転写を行っているため、各触媒層に厚みが生じている。

【0063】

【表 2】

	MEA3					MEA2
	触媒層51	触媒層52	触媒層53	触媒層54	触媒層55	
アノード厚み (μm)	20	22	24	26	30	122
アノード密度 (g/cc)	2.51	2.28	2.09	1.93	1.67	1.00
体積充填率 (%)	87	79	73	67	58	35

【0064】

プロトン導電膜に近い触媒層 2 1 では、 $20\mu\text{m}$ と 5 つの触媒層の中で最薄であるのに対して、ガス拡散層側にある触媒層 2 5 では、その厚みは $30\mu\text{m}$ であった。プロトン導電膜に近い触媒層は、熱転写された後に何度も圧力が加えられているため、プレスによって厚みが薄くなっている。

【0065】

触媒層を薄膜化した第二工程の後の重量はいずれも同じなので、結果として、プロトン導電膜側にある触媒層の触媒の体積充填率、つまり密度が大きくなる。

【0066】

その結果、ガス拡散層側よりプロトン導電膜に向かって、より密度の大きい触媒層が順に積層される。

【0067】

さらに、充填率が異なった触媒層を作製するときは、触媒の分布密度に差ができるように、様々な工夫、例えば、触媒充填率が異なる複数枚の触媒層を張り合わせる、触媒の濃度勾配が生じるように触媒の大きさを変える等の取り組みが必要である。

【0068】

しかしながら、説明した製造方法では、1 種類の触媒層をシートの上に薄膜化し、それを、複数枚重ね合わせるにより、触媒の分布勾配ができる。

【0069】

触媒に濃度勾配がある触媒層の作製は、今までは、触媒と高分子電解質の濃度が異なる数種類の材料の調製を必要としたが、これにより、1 種類の触媒と高分子電解質の調製のみで、加工することができ、結果的に、製造工程の簡素化にな

る。

【0070】

(実施例3)

図3は、実施例1で得られたMEA1、MEA2を燃料電池に組み込んだ。評価用電池は、MEA31として、実施例1で得たMEA1、MEA2を用いる。外周部にシリコンゴム製のガスケット板32（厚み150 μ m）を接合した。

【0071】

次に、外寸が8cm \times 8cm、厚みが13mm、ガス流路および冷却水流露の深さが5mmの樹脂含浸黒鉛板から構成したセパレータ36を準備し、セパレータ2枚を用い、ガスケット板を接合したMEAシート的一方の面に酸化剤流路が形成されたセパレータを、裏面に燃料流路が形成されたセパレータを重ね合わせ、燃料電池の電圧性能を評価するための単電池とした。

【0072】

セパレータへの燃料や冷却水の供給は、33、34、35のマニホールド穴を通り各電池に送り込まれ、36のセパレータ上にある流路（図示せず）を通りMEAまで供給される。点線が接合部を示す。

【0073】

図4は図3で得られた単電池を積層し、直列結合したときの断面図である。

【0074】

単電池41、42を2セル積層した後、冷却水路溝を形成したセパレータ43でこの2セル積層電池を挟み込み、このパターンを繰り返して8セル積層の電池スタックを作製した。このセパレータを隔て、隣り合う電池と直列接続される。

【0075】

この時、電池スタックの両端部には、表面を金メッキ加工したステンレス製の集電板と電気絶縁材料の絶縁板、さらに端板と締結ロッドで固定した。この時の締結圧はセパレータの面積あたり15kgf/cm²とした。

【0076】

以上の方法で作製した電池で、実施例1で得られたMEA1、MEA2を用いたものをそれぞれスタック1、スタック2とする。

【0077】

スタック1、スタック2に2mol/lのメタノール水溶液を温度60度で供給し、電池温度を60℃、空気利用率(U_o)30%の条件で空気を60℃のバブラー、つまり60℃での飽和水蒸気圧を示すように加湿する加湿器、を通して供給し、空気側出口は2atm加圧した。電池の放電試験を行った結果を、図5に示した。

【0078】

図5にスタック1とスタック2の電池特性を示した。シンボルの◆はスタック1を、シンボル●はスタック2を示す。

【0079】

スタック1は熱転写法を連続して触媒層を作製したものであり、スタック2は従来の手法にて作製したものである。

【0080】

電流密度200mA/cm²における単電池電圧は、それぞれ465mV、410mVであった。さらに、スタック1はより高電流密度領域である、500mA/cm²でも、発電可能であり、つまり燃料の拡散律速によって電池電圧が低下しやすい領域でも発電可能であり、触媒層の触媒の分布が変わると、つまり、触媒の分布はガス拡散層側で少なく、プロトン導電膜側で多いこと、燃料の拡散が向上し、その結果より高い電池電圧が得られた。

【0081】

(実施例4)

スタック1とスタック2の触媒層中の触媒の有効反応面積を比較するために、単極測定を行った。本実施例では、アノードの単極測定を行った結果を図6に示す。シンボルの表示は図5と同様である。

【0082】

まず、スタック1、スタック2のアノードに2mol/lのメタノール水溶液を、カソードに窒素を60℃のバブラーを通して供給して通電し、そのときの電流密度と過電圧の関係を測定した。

【0083】

これを縦軸に過電位を、横軸に電流密度の対数をプロット(ターフェルプロッ

ト) することによって、電圧低下原因を反応抵抗による部分と物質の拡散速度による部分に分けることができる。

【0084】

この反応抵抗による部分においてターフェルプロットの傾きより、交換電流密度 i_0 を求めることができる。(数1)に示したとおり交換電流密度 i_0 は、一定温度下では、触媒能を意味する速度定数 k と、有効反応面積 A との積で与えられており、触媒反応性を示す指標になる。

【0085】

【数1】

$$i_0 = nFAkC_R \cdot \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \cdot E_0\right)$$

A : 有効反応面積

k : 速度定数

E_0 : 平衡電位

【0086】

例えば、有効反応面積 A が一定下での比較であれば、交換電流密度 i_0 は触媒能 k そのものを表す指標として、また、一定の触媒能 k での比較であれば有効反応面積 A を表す指標として用いることができる。

【0087】

ここで得られた結果をもとに、ある一定の過電圧における電流密度を比較することによっても、交換電流密度 i_0 と同様に触媒の反応性 k 、有効反応面積 A を評価することができる。今回はアノードの単極測定において、過電圧が0.3Vにおける電流密度を算出し、これを触媒質量あたりに換算した質量活性として比較した。

【0088】

この結果、図6からもわかるように、過電圧の値から、スタック1のほうがスタック2に比べて質量活性が高く、触媒の有効反応面積が増大した。

【0089】

さらに、0.2 Vにおける質量活性を比較したところ、スタック1では11.6 mA/mgであるのに対し、スタック2では7.4 mA/mgであった。

【0090】

つまり、本発明の触媒層を用いたスタック1方が、従来法で作製したスタック2に比べて電池電圧が向上し、より触媒の利用面積が大きい燃料電池が得られた。

【0091】

なお、本実施例において燃料の一例としてメタノールを用いたが、水素、エタノール、エチレングリコール、DMEなどの炭化水素系燃料およびその混合物を用いても同様の結果が得られた。また液体燃料はあらかじめ蒸発させ、蒸気として供給してもよい。

【0092】

さらに本実施例のガス拡散層の構成は、実施例に示した導電性炭素粒子ペーパーに限定されるものではなく、他の導電性炭素粒子ブラックや導電性炭素粒子クロス、金属メッシュを用いた場合にも効果があった。

【0093】

さらに、本実施例の構成は、実施例の触媒層や膜の構成に限定されるものではなく、非担持触媒をはじめ種々の触媒層の構成にも効果があった。

【0094】

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明は、燃料電池の触媒層において、プロトン導電膜側の触媒の密度がガス拡散層側の触媒層の密度より大きい触媒層を備えると、触媒の利用率が高く、かつ触媒層中の燃料拡散性が向上し、その結果、燃料電池の電池電圧が向上する。さらに、触媒ペーストの薄膜化物を作製し、プロトン導電膜との接着を、熱転写により複数枚重ね合わせて積層する工程は、触媒ペーストを数種類以上準備することなく、1種類の触媒ペーストで触媒層の触媒の分布に変化をつけることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施例である燃料電池のプロトン導電膜と触媒層の構造体の概平面を示す図

【図 2】

本発明の他の実施例であるプロトン導電膜上に触媒層を積層した構造体の概平面図と概断面図

【図 3】

本発明の他の実施例である燃料電池の性能評価用の単電池の構成を示す図

【図 4】

本発明の他の実施例である燃料電池の単電池を積層したスタックの構成を示す図

【図 5】

本発明の他の実施例である燃料電池スタックの電圧性能を比較する図

【図 6】

本発明の他の実施例である燃料電池の触媒反応面積を比較する図

【符号の説明】

1 1, 2 6 プロトン導電膜

1 2, 2 1, 2 2, 2 3, 2 4, 2 5 触媒層

3 1 MEA

3 2 ガasket板

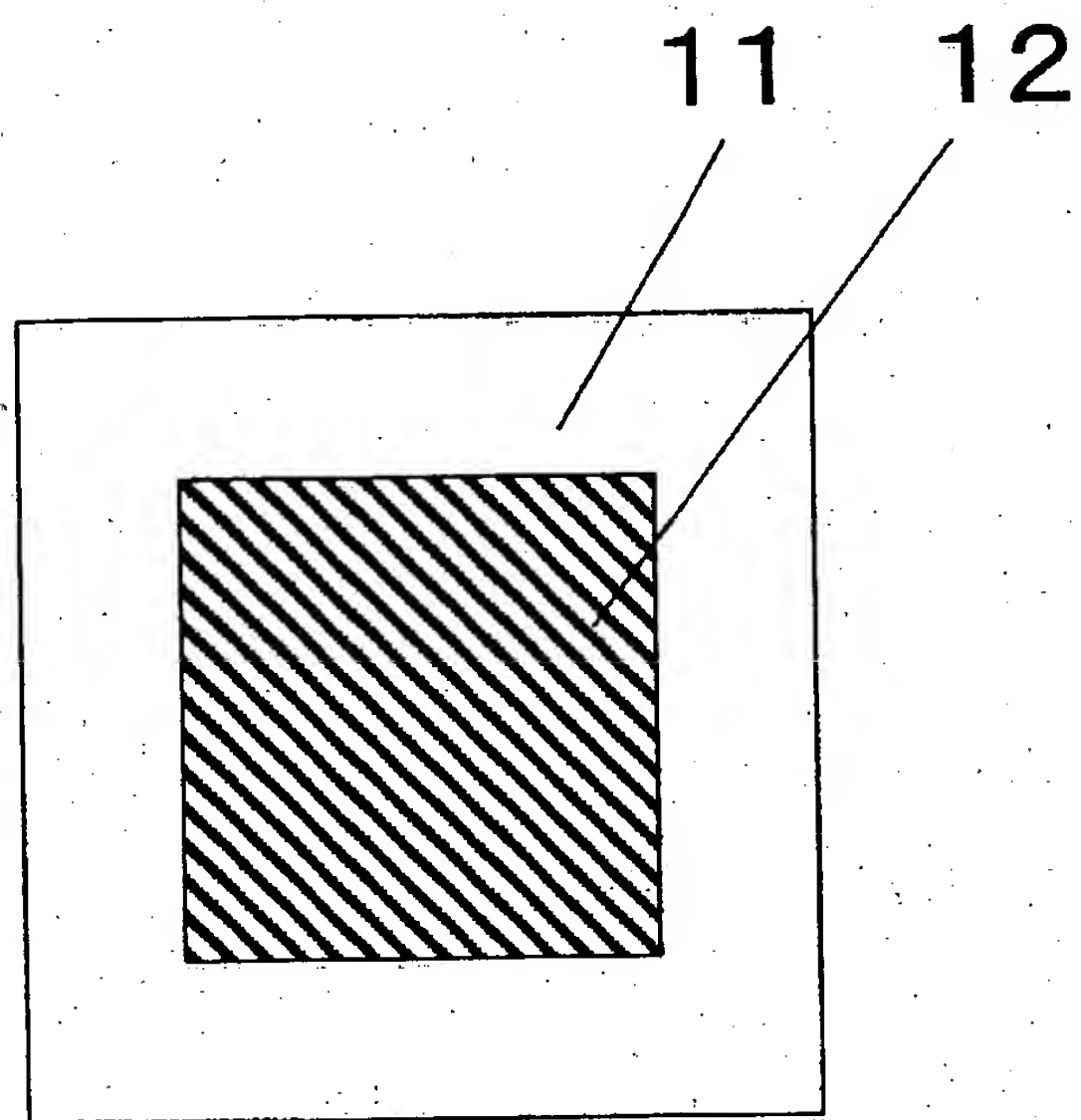
3 3, 3 4, 3 5 マニホールド穴

3 6, 4 3 セパレータ

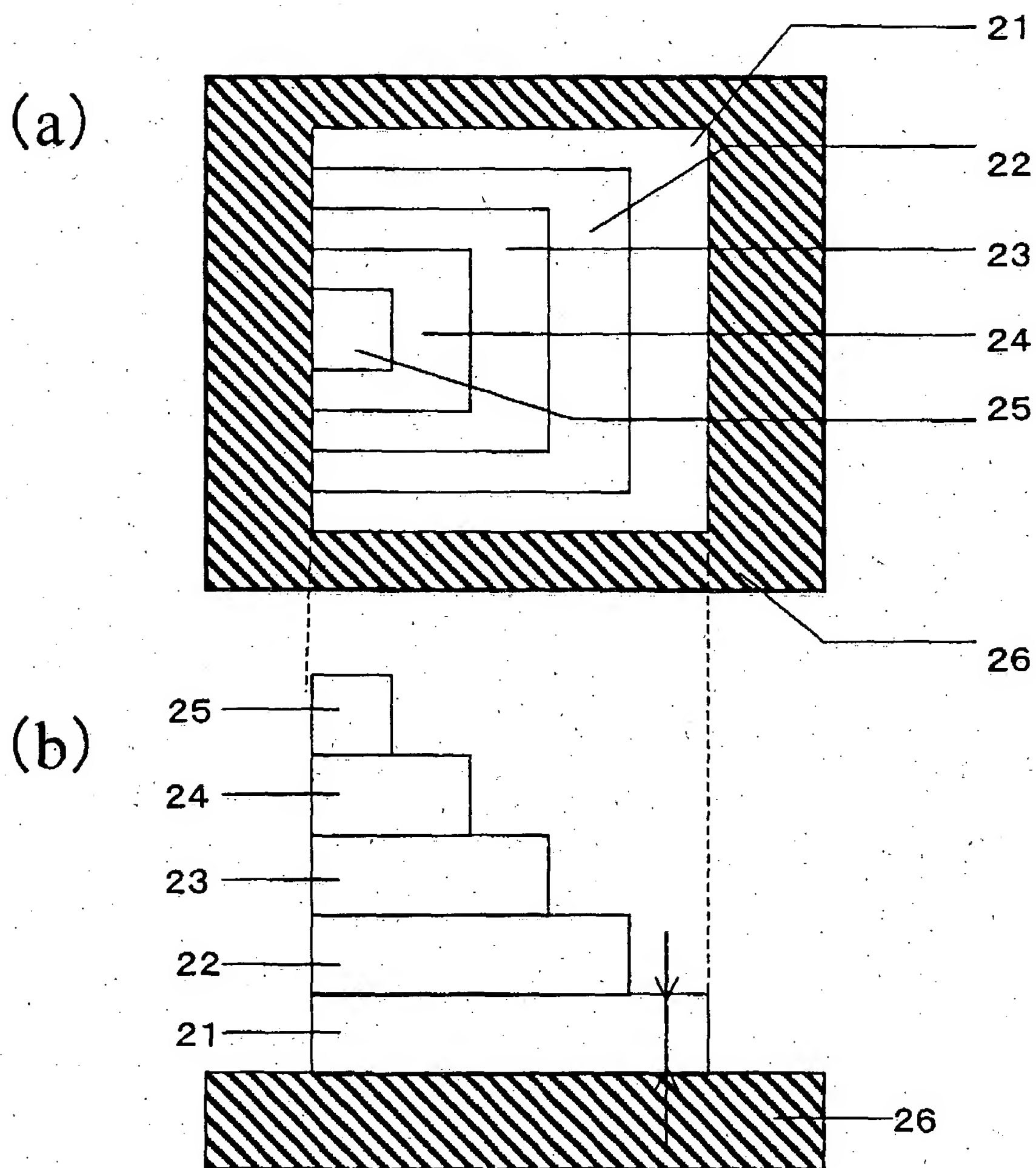
4 1, 4 2 単電池

【書類名】 図面

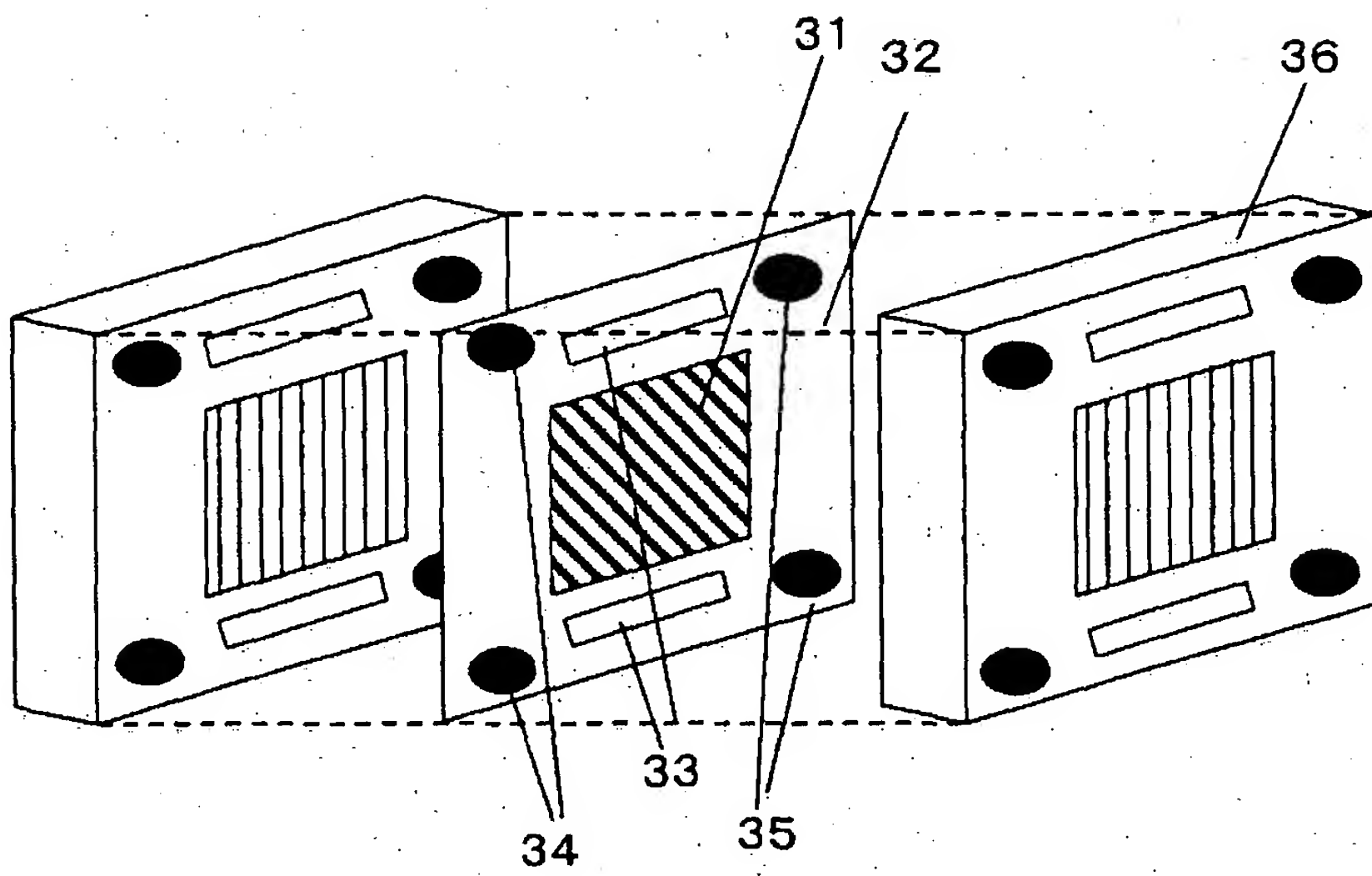
【図1】



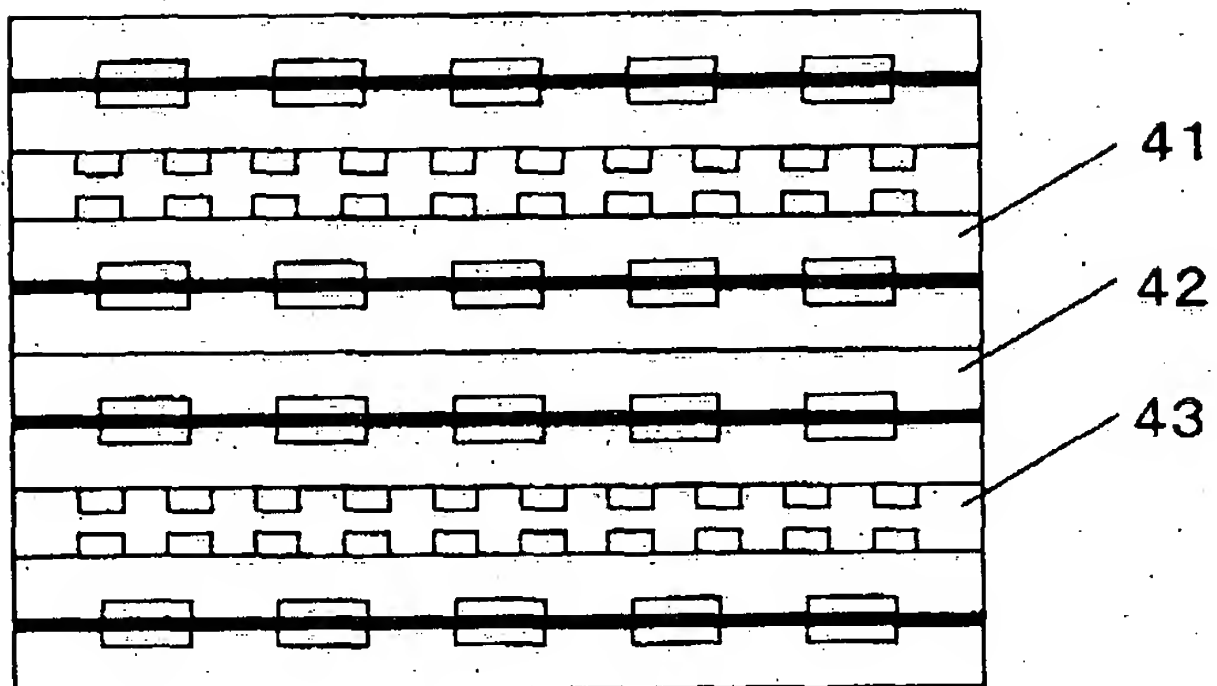
【図2】



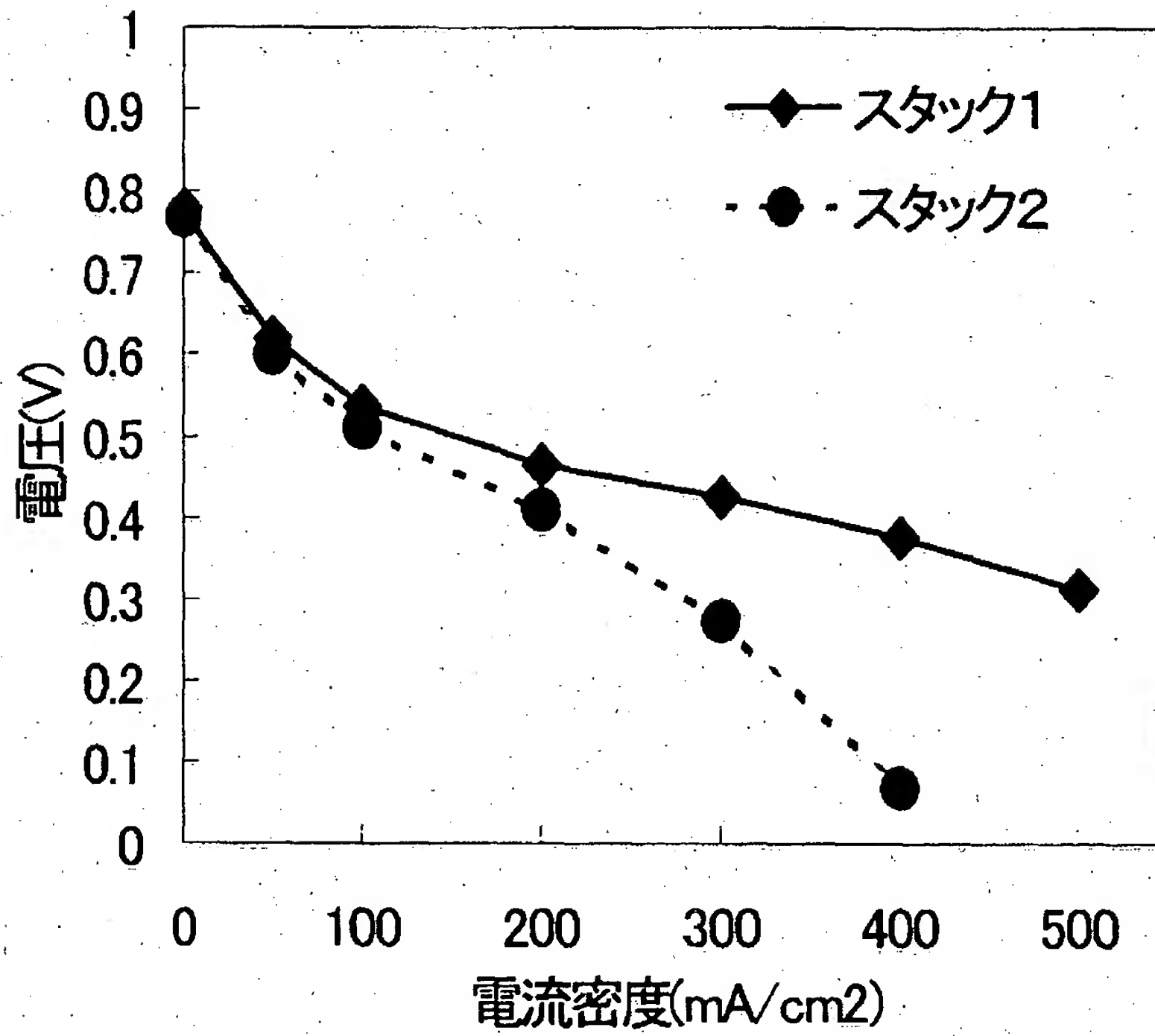
【図3】



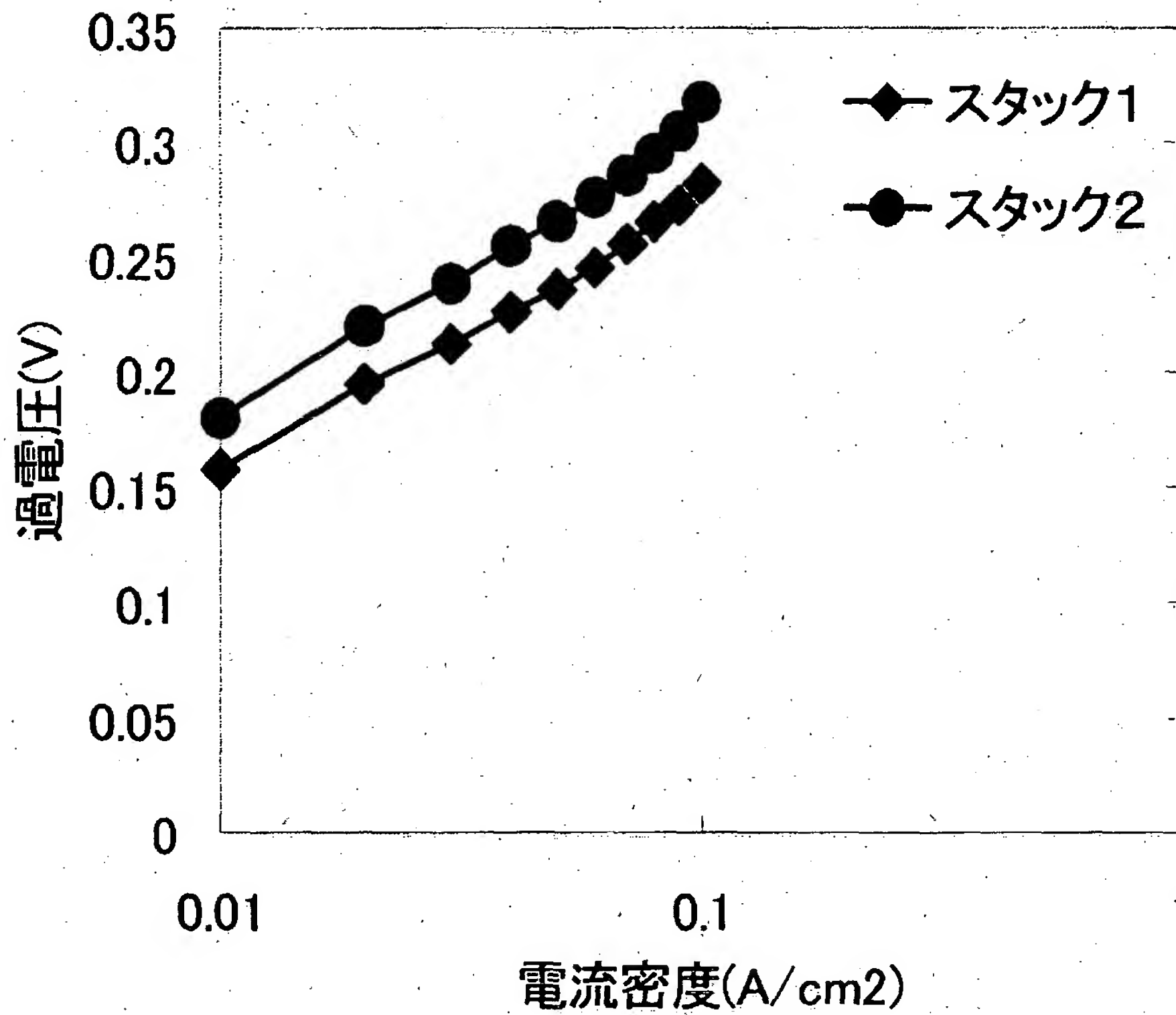
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒金属を担持した導電性炭素粒子と、高分子電解質からなる触媒層において、反応ガスや生成物ガスなどの気体、反応液体、生成水などの液体の拡散速度が遅いため電池電圧が低い。

【解決手段】 少なくとも触媒金属を担持した導電性炭素粒子と、高分子電解質とを混合し触媒層を製造する工程と、作製された触媒層を薄膜化する工程と、薄膜化した触媒層と高分子電解質膜を一体化する工程を有する燃料電池の電極触媒層であって、燃料供給側の触媒層の密度が高分子電解質膜側の触媒層の密度より小さいことを特徴とする燃料電池、およびその製造方法。

【選択図】 なし

特2002-199693

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社